

両者間の平均値について分散の検定を行なったところ

$$Na \quad F_0 = 9.15 < F(5, 4: 0.025) = 9.37$$

$$K \quad F_0 = 1.04 < F(5, 4: 0.025)$$

$$Ca \quad F_0 = 31.0 > F(5, 4: 0.005) = 22.5$$

$$Mg \quad F_0 = 2.54 < F(5, 4: 0.025) = 9.37$$

$$SiO_2 \quad F_0 = 2.49 < F(5, 4: 0.025)$$

$$Cl \quad F_0 = 19.18 > F(5, 4: 0.025)$$

となりクロールは5%水準で、又カルシウムは1%水準で分散に差を認めたが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、ケイ酸などは差を認めなかった。次に分散に差を認めなかったものについて平均値の差を検定した結果、

$$Na \quad t_0 = 2.57 > t(9: 0.025) = 2.26$$

$$K \quad t_0 = 0.11 < t(9: 0.025)$$

$$Mg \quad t_0 = 1.31 < t(9: 0.025)$$

$$SiO_2 \quad t_0 = 3.38 > t(9: 0.025)$$

となり、ナトリウム、ケイ酸ではいずれも5%水準で有意差が認められた。⁽⁵⁾吉田の解説によれば、無機成分がビールの味覚に与える効果の例として Cl^- は豊潤な味を、 SO_4^{2-} は枯れた味、 $CaSO_4$ は硬冷な味、 Na_2SO_4 は渋味をそれぞれビールに賦与するといわれている。又前述したように野白⁽¹⁾

によると泡盛の新酒の割水に硬度の高い水を使うと味の荒さがやわらげられるといわれる。

本格しょうちゅうの味に関与するものとして油性物質、フーゼルなどのアルコール類、後留成分および使用する原料特有の成分などが考えられる。このうち油性物質はろ過の程度により、又後留成分は蒸留操作によってその含量が異なってくるものである。味の濃淡と無機成分との関係については以上のような結果になったが、油性物質などの味に占めるウェイトは大きいと考えられるのでこれら成分との関係を調べ、無機成分との関係については更に多数の試料について検討し、割水と品質との関係を明らかにすることにより品質の向上が期待される。

終りに臨み、試料を提供して載いた鹿児島県酒造組合連合会に深謝します。

文 献

- 1) 野白喜久雄：日醸誌，**55**，562 (1960)
- 2) 藤田正邦：日醸誌，**71**，979 (1976)
- 3) 日本工業規格 K0101-1979
- 4) 日本水道協会：上水試験方法，P121 (1965)
- 5) 吉田重厚：日醸誌，**72**，188 (1977)

3.4 有機廃水，廃棄物の嫌気処理 と燃料ガス生産に関する研究

松久保好太朗，前田フキ

Study of Anaerobic Treatment of Organic Wastes and Fuel Gas Production Koutaro MATSUKUBO, Fuki MAEDA

甘しょでん粉廃水，いも焼ちゅう蒸留廃液，クエン酸中和廃液など鹿児島県下の代表的な食品工業廃水について，回分式で中温メタン発酵の実験を行った。栄養源無添加の場合，最大有機物負荷量 ($g/l \cdot day$) は，それぞれ5，3.5，6で，その時のガス発生量 ($ml/有機物g$) は，500，640，490であった。クエン酸中和廃液以外は，操業期間の短い季節産業の廃水であり，年間を通じて入手できる有機廃水，廃棄物との組み合わせで処理する必要がある。

1 ま え が き

有機廃水、廃機物の嫌気処理は、エネルギー消費量が極めて少なくてすみ、二次処理に活性汚泥法を組み合わせても、全部を活性汚泥法で処理する場合に比べて消費電力を約70%節減できる上に有機物1トン当り400~600³m³(メタン含量50~70%, 発熱量5,000~7,000Kcal/Nm³)のガスが回収できることから省エネルギー型の有機廃水処理法としてだけでなく、バイオマスからのエネルギー転換の一方法として重要視されるようになって⁽²⁾⁽³⁾いる。

原料は普通有機物濃度1%以上のものが適当とされ、家畜し尿、都市ごみ、アルコール蒸留廃液、みかん缶詰廃棄物などが実用化されている。

われわれは、さきにクエン酸中和廃液の高温メタン発酵を検討し、有機物負荷8.0g/l・d、ガス発生量658ml/gの結果を得た⁽⁴⁾が、この報告は、鹿児島県下の代表的な食品工場廃水である甘しょでん粉廃水、いも焼ちゅう蒸留廃液、クエン酸中和廃液について行った回分式中温メタン発酵の実験結果である。

2. 実 験

2.1 試料

(1) 甘しょでん粉廃水

生甘しょ100gに水450mlを加えて電動ミキサーで摩砕し、東洋ろ紙No2を用いて減圧ろ過して得たる液を0~5℃に保存した。(以下の試料も同様に冷蔵)

(2) いも焼ちゅう蒸留廃液

薩摩酒造㈱で採取したもので、サンプリングを均一にするために100メッシュのふるいを用いて粗大繊維を除いて使用した。

(3) クエン酸中和廃液

九州化工㈱のこうじ抽出液だけの中和廃液で硫酸塩を含まないものであるが、微細な石灰塩を含んでいる。

2.2 種汚泥および発酵

九州化工⁽⁵⁾㈱の被覆嫌気池の汚泥を500ml容丸底フラスコにとり、37~38℃の湯浴中に保持し、1日1回宛、上液75mlをホールピペットを用いて取り出したのち、同量の新しい廃水を加える方法で、嫌気発酵を7~10日間、pHとガス発生量がほぼ安定するまで続けてから試験を開始した。

発生したガスは、ゴム管を通じて、内外二重になった透明樹脂製ガス貯留槽に導き、内槽の浮上によって発生量を読みとれるようにした。

なお、CO₂の水に対する溶解度は、30℃において、0.665ml/mlであるが、実験の繰り返しによって、貯留槽中の水は、飽和されているものとした。このガスの主成分は、メタンおよび炭酸ガスであるが、今回の実験では、組成は調べなかった。

2.3 分析

(1) pH

東亜電波㈱製デジタルpHメーターHM-12A形の電極を発酵容器の500mlフラスコにそう入、浸漬し、発酵液のpHとした。

(2) COD, BOD

JIS-KO102による。

(3) 最大有機物負荷量

廃水の添加量を一定にして発酵を続け、1週間以上、pHとガス発生量がほとんど変化しないもののうち添加量の最も多いものを最大負荷量とし、発酵液(1)に対する有機物量(g)で表した。過負荷の場合は、pHが低下し、ガス発生量は減少、ついには、全く発生しなくなる。

3. 実験結果および考察

3.1 でん粉廃水のメタン発酵

実験室で調製した表1のでん粉廃水は、窒素量が少いが、特に補わず、そのままを発酵させた。

表 1 でん粉廃水の組成

pH	6.11
蒸発残留物 (%)	1.82
強熱残留物 (%)	0.15
有機物 (%)	1.67
全窒素 (mg/l)	380
COD (mg/l)	7,050
BOD (mg/l)	10,290

表 2 でん粉廃水のメタン発酵

ガス発生量 (ml/廃水 ml)		8.4
" (ml/有機物 g)		503
スラッジ濃度 (V/V%)		6.7
遠 沈 上 澄 液	pH	7.4
	COD (mg/l)	370
	" 除去率 (%)	94.8
	BOD (mg/l)	670
" 除去率 (%)		93.5

註) 有機物負荷 5g/l, 液量負荷 299.4ml/l

表2のようにガス発生量は、廃水量の8.4倍、有機物g当たり500mlであり、BODは93.5%除去されているが、二次処理によって、さらに除去しなければならない。

メタン発酵では、スラッジ量が多いほど発酵は順調に進行する。普通1,500G, 10分間の遠心沈でんの沈でん物容積 (V/V%) で表すが、でん粉廃水のメタン発酵スラッジは静置、遠沈、乾燥などによって表3のような値となった。

表 3 でん粉廃水メタン発酵スラッジ

10分間静置 (V/V%)	19.23
遠心沈でん物 (V/V%)	6.73
" (W/V%)	6.92
" 固型分 (%)	13.60
無水沈でん物量 (W/V%)	0.87

3.2 焼ちゅう蒸留廃液のメタン発酵

表 4 焼ちゅう蒸留廃液の組成

蒸発残留物 (%)	6.11
強熱残留物 (%)	0.56
有機物 (%)	5.55
全窒素 (mg/l)	2,100
COD (mg/l)	35,700
BOD (mg/l)	39,400

実験に用いた蒸留廃液の組成は、表4のとおりであり、有機物と窒素の比率は26.4:1 (=100:3.8) となり、理想に少し足りない程度である。

表5は、栄養源を外から添加せず、同じ負荷で30日間、発酵を続けた後の分析結果である。

表 5 焼ちゅう蒸留廃液のメタン発酵

添加量 (g/l・日)		56	64
有機物負荷 (g/l・日)		3.11	3.56
ガス発生量 (ml/廃液 g)		38.6	35.9
ガス発生量 (ml/有機物 g)		694	646
発 酵 液	pH	7.8	7.6
	COD (mg/l)	2,930	3,390
	" 除去率 (%)	92.6	91.4
	BOD (mg/l)	3,460	3,760
" 除去率 (%)		90.3	89.5

有機物負荷 4.2g/l・日は過負荷で、試験開始5日目でpH 5.7に低下し、ガス発生は、ほとんど停止した。

焼ちゅう蒸留廃液は、実験回数を重ねるとだんだん発酵液の粘度が高くなり、加えた廃液が浮上するようになるので、希釈して加えるか、かく拌を十分にするなど検討する必要がある。

3.3 クエン酸中和廃液のメタン発酵

表6のクエン酸中和廃液を用いて実験した。

この廃液は

有機物:N=57:1 (=100:1.7)

となり、窒素の量が極めて少ない。

メタン発酵に最適の窒素量は

$$3.42 \times 0.05 = 0.171$$

であるから、0.11%以上不足することになり、

尿素で補うことにすれば、廃液に対して0.2%必要となる。

表6 クエン酸中和廃液の水質

pH	4.65
蒸発残留物(%)	4.00
強熱残留物(%)	0.58
有機物(%)	3.42
全窒素(mg/l)	595
COD(mg/l)	19300
BOD(mg/l)	19100

表7および図1は、窒素を全く添加しない廃水と尿素を0.2%添加した廃水について、それぞれ負荷量を変えて、ガス発生量およびpHの変化をしらべたものである。

窒素無添加の場合の最大負荷量は、6g/lであるが、尿素0.2%添加によって6.5g/lに高めることができた。有機物当りのガス発生量には、窒素添加の効果はほとんど認められない。

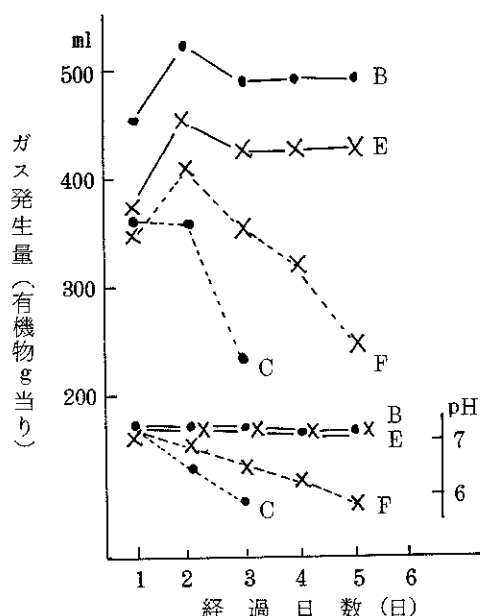


図1 クエン酸中和廃液に対する窒素添加と負荷量の影響

(符号は表7と同じ)

また、有機物1g当りのガス発生量は、負荷量の小さいほど多い傾向がある。

表7 クエン酸中和廃液のメタン発酵のガス発生量とpHに及ぼす負荷量、窒素添加の影響

		A	B	C	D	E	F
有機物負荷 (g/l)		5.5	6.0	6.5	6.0	6.5	7.0
尿素0.2%添加		—	—	—	+	+	+
ガス発生量 (ml/g) および [pH] 経過	1日目	487 [7.25]	453 [7.20]	366 [7.20]	393 [7.20]	369 [7.20]	349 [7.20]
	2日目	564 [7.26]	523 [7.21]	360 [6.36]	473 [7.15]	452 [7.14]	406 [6.86]
	3日目	553 [7.19]	490 [7.18]	222 [5.84]	447 [7.14]	418 [7.13]	357 [6.43]
	4日目	571 [7.19]	493 [7.04]	—	457 [7.14]	412 [7.13]	314 [6.22]
	5日目	625 [7.19]	490 [7.15]	—	473 [7.14]	418 [7.11]	268 [5.82]
スラッジ (V/V%)		10	10	—	11	11	—
COD (mg/l)		1,280	1,510	—	1,220	1,340	—
BOD (mg/l)		2,780	4,540	—	6,850	7,400	—
BOD除去率 (%)		85.4	76.2	—	64.1	61.3	—

3.4 でん粉廃水、焼ちゅう蒸留廃液、クエン酸中和廃液の比較

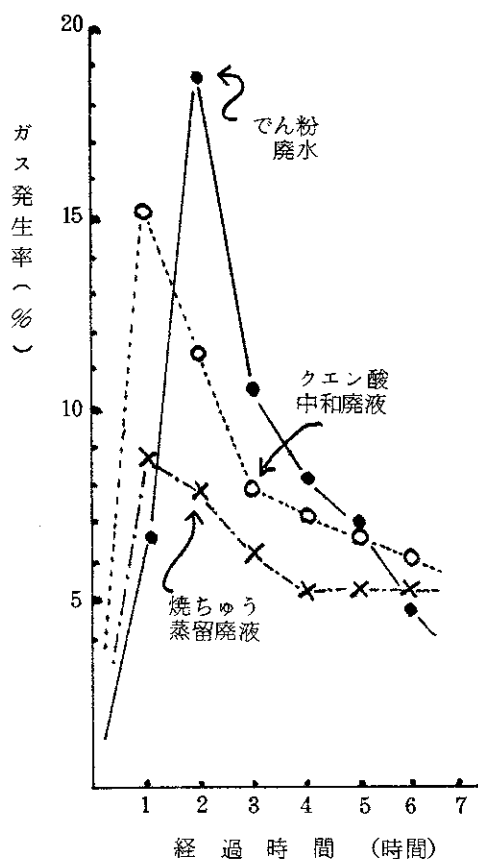


図2 3種類の廃水のガス発生経過

図2は、でん粉廃水、焼ちゅう蒸留廃液、クエン酸中和廃液を有機物負荷それぞれ3.8 g/l, 3.6 g/l, 4.5 g/l でメタン発酵した場合の時間毎のガス発生量を1日分の発生量に対する比率(%)で表したものである。

でん粉廃水は、添加後1~2時間にピークがあり、その後、急激に減少する。1日分の発生ガス量の約25%は、2時間のうちに発生し、5時間で50%をこえる。

焼ちゅう蒸留廃液は、ピークは早くくるが、減少のスピードは緩やかであり、7時間までの発生量は、43%である。

クエン酸中和廃液は、これら両者の中間の経過をたどる。添加後1時間が最も発生量が多く、3時間までは急減し、その後はやや緩やかに減少する。

このことは、廃水中の成分組成によるものと考えられ、でん粉廃水が、ショ糖を主とする可溶性炭水化物を主成分とし、クエン酸中和廃液は、カビによって低分子化した炭水化物であり、また、焼ちゅう蒸留廃液には、可溶性の炭水化物のほかに繊維質物も多く含まれるためであろう。

別に行った実験でも廃液添加23日後において焼ちゅう蒸留廃液は、有機物1g当り22mlのガスを発生したのに対し、クエン酸中和廃液では8mlであった。

4. あとがき

でん粉廃水、焼ちゅう蒸留廃液、クエン酸中和廃液の回分式中温メタン発酵を検討した。いずれも窒素源の添加なしによく発酵し、最大負荷量はそれぞれ5, 3.5, 6 (g/l) で有機物1g当りのガス発生量は、500, 640, 490 (ml)であった。

でん粉廃水は、実験室で調製したためにいい結果が得られたが、添加廃水に対して約3倍量の活性化した種汚泥が必要であり、年間約50日間しか操業しないでん粉工場では、他の有機廃水と組み合わせない限り適用できないであろう。

いも焼ちゅう工場も操業期間が短く、同様なことがいえるが、この場合、濃度がかなり高いので貯蔵して逐時発酵に利用することも考えられよう。

クエン酸中和廃液からのメタン回収技術は56年度技術開発補助金を受け、さらに研究を続けることになっている。

文 献

- 1) 園田頼和: PPM 1974-12-16
- 2) 石塚駿治: 工業技術21-12-48 (1980)

3) 伊東遠水, 井上公一, 永易弘三, 沢井正和

: 化学工学 45, 309 (1981)

4) 松久保好太郎, 前田フキ: 本誌 21, 85

(1975)

5) 松久保好太郎: New Food Industry

22, 33 (1980)

3.5 鹿児島県産 JAS しょうゆの品質について

水元弘二, 東 邦雄

Quality of Grading Shoyu in Kagoshima

Kōzi MIZUMOTO and Kunio HIGASHI

1. はじめに

昭和47年9月に, しょうゆ農林規格が改正, 告示, 施行されてから, 約8年あまり, 序々に, JAS 規格への関心が, 業者, 消費者の間に高まりつつある。

鹿児島県産の JAS 規格しょうゆの品質については毎月1回, 成分分析および調味検査を行っている。その結果を関係各工場に教示し, 技術の改善と品質の向上を図っている。今回, 昭和48年から55年までの上級, 標準しょうゆの JAS 分析の結果をまとめたので報告する。

2. 方 法

昭和48年から55年までの規格分析(全窒素, 食塩, pH, ボーメ, 無塩可溶性固形分)結果の平均値, 最大値, 最小値, 標準偏差を求めた。

3. 結果および考察

3.1 濃口しょうゆ

各年度ごとの成分分析の結果は表1, 表2に示すとおりである。

3.1.1 全窒素

標準の平均値は1.3%オーダーにあり, 規格の1.2%より高い。昭和51年以降, 全窒素の各社間のバラツキも小さく, 全窒素量も揃ってきた。経年的には, その増減はみられない。

上級の平均値は1.5%オーダーにあり, 規格の

1.35%よりかなり高い値になっている。各社間のバラツキは標準に比べ, やや高い傾向にある。経年的には, その増減は殆んどみられない。

3.1.2 pH

標準, 上級とも4.8~4.9の範囲にあり, 経年的にやや低くなる傾向にある。生揚しょうゆの加用率が関与しているものと考えられる。各社間の差も非常に小さくなってきている。

3.1.3 食塩

標準の平均値は経年的に減少傾向にある。各社間の差は殆んどみられない。16%以下のしょうゆは, 昭和48年~53年では20%であったが, 昭和53年41.7%, 昭和54年53.3%, 昭和55年59.2%と増加の傾向にあった。

上級の平均値も標準と同様な傾向を示した。16%以下のしょうゆが昭和52年51.2%, 昭5363.3%, 昭54年76.3%, 昭55年79.5%を占めるようになった。各社間の差は非常に小さくなってきた。

3.1.4 無塩可溶性固形分

上級の平均値は20%オーダーで, 経年的には増加の傾向を示している。各社間の差は比較的大きい。JAS規格が14%以上であるのに対して, 本県の平均値は, かなり高く, 高いエキス分が本県のしょうゆの特徴の一つと考えられる。

3.1.5 ボーメ

標準の平均値が21オーダー, 上級は22~23